

A2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-187606

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl. C01B 3/56

(21)Application number : 05-329502 (71)Applicant : TOYO ENG CORP

(22)Date of filing : 27.12.1993 (72)Inventor : YANARU HIDEAKI
YANAGISAWA YUZURU
KITA KATSUHIKO
HIROSE SATOSHI

**(54) METHOD FOR RECOVERING HYDROGEN FROM GASEOUS HYDROGEN
CONTAINING MUCH CARBON DIOXIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To operate a PSA device by a two-tower system not requiring a complicated sequence while saving the energy required for pressure rise and the consumption of raw fuel.

CONSTITUTION: Of gaseous hydrogen contg. much carbon dioxide discharged without performing pressure equalizing operation after adsorption operation in a pressure swing adsorption method, the gaseous hydrogen holding 10 to 30 atm of gas pressure is subjected to decarbonation treatment to turn it into gas contg. much hydrogen from which hydrogen is recovered. And also a part of the gaseous hydrogen is subjected to pressure rise and circulating by a compressor of one stage, and a part of the circulated gas is fed to the pressure rise of a PSA device. Thus, hydrogen is recovered from gaseous hydrogen contg. much carbon dioxide by the PSA device operated by a two-tower system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 7 6 0 6

(43)公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 7 月 2 5 日

(51)Int. Cl.

C01B 3/56

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 3 2 9 5 0 2

(22)出願日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 2 7 日

(71)出願人 0 0 0 2 2 2 1 7 4

東洋エンジニアリング株式会社

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

(72)発明者 矢鳴 英明

千葉県市川市南大野 3 - 2 4 - 1 2 - 6 0
3

(72)発明者 柳澤 譲

千葉県茂原市新小樽 3 1 4 - 9

(72)発明者 喜多 克彦

千葉県千葉市美浜区幕張西 3 丁目 5 番、 6
- 3 0 5

(74)代理人 弁理士 増田 博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法

(57)【要約】

【目的】 従来技術の課題である昇圧に要するエネルギー及び原燃料消費の節減を計りつつ、P S A 装置を複雑なシーケンスを要しない 2 塔にて運転しうる、二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法にある。

【構成】 圧カスイング吸着法における吸着操作後均圧操作を行わずに排出させた二酸化炭素を多量に含む水素ガスのうち、ガス圧 1 0 ないし 3 0 気圧を保持する前記ガスを脱炭酸処理を行い水素を多量に含むガスとし水素を回収するとともに、この水素ガスの一部を一段のコンプレッサーで昇圧循環し、この循環ガスの一部を P S A 装置の昇圧に供給し、P S A 装置を 2 塔で運転できることを特徴とする二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法の構成である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 圧カスイング吸着法における吸着操作後均圧操作を行わずに排出させた二酸化炭素を多量に含む水素ガスのうち、ガス圧 10 ないし 30 気圧を保持する前記二酸化炭素を多量に含む水素ガスを脱炭酸法により脱炭処理を行ない、水素を多量に含むガスとし水素を回収するとともに、この水素ガスの一部を一段のコンプレッサーで昇圧循環し、この循環ガスの一部を P A S 装置に昇圧に供給し、P A S 装置を 2 塔で運転できることを特徴とする二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法。

【請求項 2】 前記循環ガスを反応系およびまたは P A S 装置に循環させることを特徴とする請求項 1 に記載の二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素を回収する方法に関し、昇圧に要するエネルギー消費及び反応系に供給される原料・燃料（以下、原燃料と称する。）の節減を計りつつ、P S A 装置を複雑なシーケンスを要しない 2 塔にて運転しうる二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法を提供することにある。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 二酸化炭素を多量に含む水素ガスの発生するプロセス例としてメタン、天然ガス、ブタン、ナフサ等の炭化水素を原料とする水蒸気改質、部分酸化及びシフト反応を伴うメタノール改質等がある。発生する二酸化炭素を含む水素ガスの組成は前記プロセスによつて異なるが、概ね次の範囲にある。すなわち、

二酸化炭素： 10 ないし 25 m o l %

水素： 65 ないし 75 m o l %

一酸化炭素： 2 ないし 5 m o l %

炭化水素： 2 ないし 10 m o l %

である。

【 0 0 0 3 】 二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する一例として圧カスイング吸着法（以下、P S A 法と称する。）が知られている。P S A 法とは、混合ガスから特定ガスを選別分離する方法の一つであつて、高い圧力で被吸着物を吸着剤に吸着させ、ついで、吸着系の圧力を下げるることによつて吸着剤に吸着した被吸着物を脱離し、吸着物および被吸着物を分離する方法であつて、工業的には吸着剤を充填した塔を複数個設け、それぞれの吸着塔において、昇圧→吸着→洗浄→脱気（再生）の一連の操作を繰り返すことにより、装置全体としては連続的に分離回収を行うことができるようにしたものであり、複雑なシーケンスを組むにもかかわらず供給された水素の回収率の観点から 1 0 0 0 N m³ / H r 以上の処理規模の P S A 装置は 4 塔以上の吸着塔が用いられている。

【 0 0 0 4 】 P S A 法においては、非吸着成分の水素以外の諸成分のうち一成分が破過して製品水素中に漏出する前に吸着操作を止めるのは、製品水素中への不純物の漏出を防ぐためであること及び吸着塔の塔頂から製品水素ガスと同程度の濃度の水素ガスを抜きだしてから、均圧操作を行うこと及び洗浄操作を兼ねつつ圧力の低い塔へと順次均圧して保有している圧力を有効に利用しているのは供給される水素の回収率あげるためであることもよく知られている。通常、吸着が終了した塔は吸着操作に入るために昇圧をまつている別の吸着塔と均圧にされ、残圧分（以下、バージガスと称する。）は、前記吸着が終了した塔から、低圧で洗浄操作を行う塔に移送し洗浄を行いながら降圧する。ここで、バージガスは、常圧付近まで降圧され、常圧付近まで降圧された塔は、最終的に製品水素で洗浄され吸着操作に入るために昇圧をまつている塔となる。なお洗浄に用いられた水素は製造ロスとなる。

【 0 0 0 5 】 以上の一連の操作で、吸着操作終了直後の二酸化炭素を多量に含む排出ガスは、吸着操作に入るべく昇圧をまつている塔の均圧操作に利用された後、常圧付近まで降圧されるバージガスとして排出される。洗浄も兼ね複数回均圧操作を施された後のバージガスの圧力は、均圧操作に移るそれぞれ直前のガス圧力の約半分となり、その圧力に相応する各成分の吸着量を超える各成分は脱着されることになる。この場合、水素は非吸着成分であるので、概ね圧力が低下する程吸着成分の脱着量が増え、均圧操作を繰り返す程水素の濃度は低下することになる。

【 0 0 0 6 】 上述のようにバージガスは、メタン、天然ガス、ブタン、ナフサ等の炭化水素を原料とした水蒸気改質、部分酸化及びシフト反応を伴うメタノール改質等の場合、二酸化炭素を含む水素ガスであり、二酸化炭素に加え、一酸化炭素、メタン、精製ロスとしての水素等からなり、通常、上流プロセスで炭化水素原料を改質するのに使用される外部燃焼式改質器（以下、改質炉と称する。）にて必要な燃料の一部として使用されるのである。

【 0 0 0 7 】

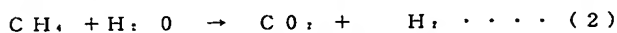
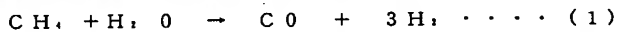
【発明が解決しようとする課題】 前述の従来の技術には改善すべき次の課題がある。

（１）メタネール法を工業的に吸着塔を 4 塔以上で用いる場合には、そのうち 1 塔が不具合を生じるとどの 1 塔が不具合を生じたかの確認及び確認後残りの塔で運転する運転モードの切り換え等複雑なシーケンスを組むが故の、いわゆる、トラブル対策の課題があつた。

（２）上記課題を避けるため、より簡単なシーケンスで足りる 2 塔による運転を行う場合 P A S 装置に供給される水素の回収率が 4 塔以上を用いる場合より悪いという課題があり、上述（１）の課題があるにも係らず 4 塔以上で用いられている。また、P S A 法では高純度の水

素が得られる一方で、吸着剤の脱気（再生）操作により、常圧に近い二酸化炭素を多量に含む水素がバージガスとして残留し、常圧に近いこのバージガスを昇圧し水素を回収しようとする場合、昇圧に要する動力が大となるため、以上の理由で消費エネルギーの観点から改質炉にて燃料の一部として用いる以外適当な利用方法がなかった。

（３）さらに、説明のため下記にもつとも簡単なメタンの水蒸気改質の反応式を１例として示する二酸化炭素を多量に含む水素ガスを昇圧後反応系に戻しても下記反応式（１）及び（２）が進みにくく全体として反応系に供給される原料の節約とはならなかった。



消費エネルギーの観点から改質炉にて燃料の一部として用いる以外適当な利用方法がなかった。本発明は、前述の課題を同時に解決する方法を提供することにある。すなわち、本発明は、前述の従来技術の課題である昇圧に要するエネルギー消費及び反応系に供給される原料、燃料（以下、原燃料と称する。）の節減を計りつつ、ＰＳＡ装置を複雑なシーケンスを要しない２塔にて運転する二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】本発明は、二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法に関し、ＰＳＡ法において吸着操作終了後の二酸化炭素を多量に含む水素ガスを均圧操作を行わずに、脱炭酸法の工程に導入し連続的に脱炭酸処理の前後の前記水素ガスの圧力が概ね変わらないことに着目し本発明に至つたものである。すなわち、本発明は、（１）圧カスイング吸着法における吸着操作後排出される二酸化炭素を多量に含む水素ガスのうち、ガス圧力１０ないし３０気圧を保持する前記二酸化炭素を多量に含む水素ガスを脱炭酸法により脱炭処理を行ない、水素を多量に含むガスとし、（２）水素ガスを多量に含む水素ガスの一部を一段のコンプレッサーで上流側の反応系に戻して水素を回収することを特徴とする二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法の構成である。本発明において、ＰＳＡ装置における吸着操作終了後に排出される二酸化炭素を多量に含む水素ガスは脱炭酸された後、水素を多量に含む主ガスとなり、上流側のＰＳＡ装置又は反応器、好ましくは反応器に循環されるが、その循環量は脱炭酸後に排出されるガス量の５０％を超えると、後述の実施例３および比較例２に示すように原燃料の消費量が増え好ましくない。（３）循環される水素を多量に含むガスは、反応器、２塔式ＰＳＡ装置に循環するに加え、２塔式ＰＳＡ装置で吸着工程に入る準備をしている別の１塔の昇圧に用いる。すなわち、本発明の構成は、圧カスイング吸着法における吸着操作後均圧操作を行わずに排出させた

二酸化炭素を多量に含む水素ガスのうち、ガス圧１０ないし３０気圧を保持する前記二酸化炭素を多量に含む水素ガスを脱炭酸法により脱炭処理を行ない、水素を多量に含むガスとし水素を回収するとともに、この水素ガスの一部を一段のコンプレッサーで昇圧循環し、この循環ガスの一部をＰＡＳ装置の昇圧に供給し、ＰＡＳ装置を２塔で運転できることを特徴とする二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法である。本発明において、ＰＳＡ装置における吸着操作終了後に排出される二酸化炭素を多量に含む水素ガスは脱炭酸された後、水素を多量に含む主ガスとなり、上流側のＰＳＡ装置又は反応塔、好ましくは反応塔に循環されるが、その循環量は脱炭酸後に排出されるガス量の５０％を超えると、後述の実施例３および比較例２に示すように原燃料の消費量が増え好ましくない。

【 0 0 0 9 】脱炭酸の操作圧力は、二酸化炭素を多量に含む水素ガス中の二酸化炭素の分圧によつて異なるが、１０気圧以上３０気圧以下が好ましい。１０気圧未満であると脱炭酸の効率が低下することがあり、３０気圧を超えると３０気圧以下の場合と脱炭酸の効率に変化はない。本発明に使用する脱炭酸方法は、吸収法は物理吸収法および化学吸収法のいずれでも良いが、化学吸収法であるアミン法、熱炭酸カリ法等が通常使用される。

【 0 0 1 0 】

【作用】作用を図面に基づきメタンの水蒸気改質の実施例についてさらに説明するが、本発明はこれに制限されることはない。メタンを原料３０とした水蒸気改質において原料３０および反応に必要な水蒸気がライン５を通り反応器１に供給される。反応器１での圧力は、概ね２０気圧以上６０気圧以下であり、本発明では４５気圧未満の圧力条件であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】反応器１で発生した二酸化炭素を多量に含む水素ガスは、ライン６およびクーラー２０およびライン７を通りＰＳＡ装置２に供給される。通常、ライン６での温度は７００℃から８５０℃でありＰＳＡ装置２の入口温度は３０ないし４０℃である。ＰＳＡ装置２では圧力１０ないし３０気圧で操作され、製品としての９９．９％以上の純度の水素がライン８から得られる。この場合、上述のメタンの水蒸気改質における反応式

（２）を抑える二酸化炭素を除去しているため反応式

（２）は進み易くなり、他方、水素を反応系に循環しているため反応式（１）は抑制されるが、後述の実施例１ないし３及び比較例１に示すように原料３０と燃料４０の和である原燃料消費量は改善される。一方、圧力１０ないし３０気圧である二酸化炭素を多量に含む水素ガスはライン９を通り脱炭酸装置３に導かれる。脱炭酸装置３は、アミン法、熱炭酸カリ法等が採用される。ところで、ＰＳＡ装置２において脱炭酸に必要な圧力未満となつたバージガスは、ライン１４を通り燃料４０の供給されるライン１７と合流して燃料の一部として利用される

のである。

【 0 0 1 2 】 脱炭酸装置 3 で脱炭酸されて得られる水素を多量に含むは、ライン 1 0、1 9 を通りコンプレッサー 4 に導入され昇圧され循環される。反応系に循環される場合にはライン 2 1、1 1 ライン 1 3、2 3 を通り反応器 1 に供給される。この場合、上述のメタンの水蒸気改質における反応式 (2) を抑える二酸化炭素を除去しているため反応式 (2) は進み易くなり、他方、水素を反応系に循環しているため反応式 (1) は抑制されるが、後述の実施例 1 ないし 3 及び比較例 1 に示すように原料 3 0 と燃料 4 0 の和である原燃料消費量は改善される。

【 0 0 1 3 】 P S A 装置 2 に循環される場合には、ライン 2 1、1 1 およびライン 1 2 を通り循環される。循環

表 1 供給ガス条件

容量 (リッター/分)	1 5 . 0
組成 (m o l %)	
H ₂	7 2 . 0
CO	4 . 2
CO ₂	2 0 . 8
CO ₄	2 . 6
H ₂ O	0 . 4
温度 (℃)	4 0
圧力 (気圧)	2 0

P S A 装置 2 としては、内径 4 3 m m および高さ 2 m のサイズで、内部に吸着剤としてモレキュラーシーブと活性炭を 4 対 6 の割合で充填したものを使用し、供給ガス流量 1 5 リッター/分で P S A 装置 2 の塔底部より送入し、P S A 装置 2 の塔頂より精製ガスである 9 9 . 9 % の水素をライン 8 から、また、パージーガスはライン 1 4 から排出した。反応器 1 及びライン 9 の二酸化炭素を多量に含むガスの圧力は、各々 2 0 気圧及び 1 0 気圧で

される箇所はいずれの場合を採用してもよいが、プロセスを単純化するため、反応系に循環するのが好ましい。また、ライン 1 8 から分岐し P S A 装置 2 の中で吸着工程に入る準備している塔の運転圧力まで昇圧することもできる。本発明を更に詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はこれに制限されるものではない。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

実施例 1

以下本発明の二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法の一実施例を図面に基づいて説明すると、反応器 1、ライン 6 及びライン 7 を通り 2 塔で運転している P S A 装置 2 への供給ガス条件を下記の表 1 に示す。

あつた。二酸化炭素を多量に含むガスはライン 9 から脱炭酸装置 3 に供給され脱炭酸された。脱炭酸装置 3 ではアミン法の 1 つであるモノエタノールアミン法 (M E A 法) を採用した。脱炭酸後、コンプレッサー 4 でライン 1 1 及びライン 1 3 を通して反応器 1 の塔底に脱炭酸後のガスを 1 0 % 循環して戻した。なお、ライン 1 8 を通して P S A 装置 2 の 1 塔へ昇圧するガスを導入した。算定原燃料消費量を下記の表 2 に示す。

7
表 2 算定原燃料消費量

	原料	燃料	t o t a l	循環%
実施例 1	80. 6	18. 7	99. 3	10
実施例 2	75. 3	22. 8	98. 1	30
実施例 3	70. 2	26. 6	96. 8	50
比較例 1	83. 3	16. 7	100. 0	0
比較例 2	66. 2	31. 0	97. 2	70

実施例 2

実施例 1 の循環ガス量を 10 % から 30 % に換え実施例 1 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 2 に併記する。

実施例 3

実施例 1 の循環ガス量を 10 % から 50 % に換え実施例 1 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 2 に併記する。

比較例 1

実施例 1 の循環ガス量を 10 % から 0 % に換え実施例 1 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 2 に併記する。

比較例 2

実施例 1 の循環ガス量を 10 % から 70 % に換え実施例 1 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 2 に併記する。

実施例 4

実施例 1 のライン 13 を通して反応器 1 の塔底に脱炭酸後のガスを 10 % 循環して戻したのをライン 12 及びライン 7 を通し P S A 装置 2 の塔底部に 10 % ガスを循環した以外は実施例 1 と同様に行つた。算定原燃料消費量を下記の表 3 に併記する。

表 3 算定原燃料消費量

	原料	燃料	t o t a l	循環%
実施例 4	82. 0	17. 1	99. 1	10
実施例 5	79. 6	17. 8	97. 4	30
実施例 6	77. 0	18. 7	95. 7	50
比較例 3	83. 3	16. 7	100. 0	0
比較例 4	75. 5	21. 5	97. 0	70

実施例 5

実施例 4 の循環ガス量を 10 % から 30 % に換え実施例 4 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 3 に併記する。

実施例 6

実施例 4 の循環ガス量を 10 % から 50 % に換え実施例 4 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 3 に併記する。

比較例 3

実施例 4 の循環ガス量を 10 % から 0 % に換え実施例 4 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 3 に併記する。

40 比較例 4

実施例 4 の循環ガス量を 10 % から 70 % に換え実施例 4 と同様に行つた。算定原燃料消費量を表 3 に併記する。

【 0 0 1 5 】

【発明の効果】本発明の二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法は、前述したような構成であるから下記の如き効果がある。

(1) 脱炭酸後得られる水素を多量に含むガスを反応系内または P S A 装置入口に戻すため原燃料消費量の低減に効果がある。

(2) 脱炭酸後得られる水素を多量に含むガスを P S A 装置の昇圧に用いるため水素回収率を落とすことなく、しかも 2 塔で運転でき、複雑なシーケンスによる制御が不要となった。

(3) 1 0 気圧以上の圧力で脱炭酸し水素に富むガスとしこのガスを循環して戻すため、戻す量は相対的に少なく、かつ、1 段のコンプレッサーですむ。それゆえ、コンプレッサーの動力は少なく、かつ、小型でよいから、コンプレッサーの運転に要する機械・器具等の経費が少なくなる効果がある。

(4) 以上のことは、反応系内圧力が高い程効果が大きい。

(5) 従来のメタネール法を工業的に吸着塔を 4 塔以上で用いる場合には、そのうち 1 塔が不具合を生じるとどの 1 塔が不具合を生じたかの確認及び確認後残りの塔で運転する運転モードの切り換え等複雑なシーケンスを組むが故の、いわゆる、トラブル対策の課題があつたが、2 塔であるからそれらのトラブル対策の課題が少なくなつた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の二酸化炭素を多量に含む水素ガスから水素を回収する方法の一実施例の工程フローの説明図である。

【符号の説明】

- 1 . . . 反応器
- 2 . . . P S A 装置
- 3 . . . 脱炭酸装置
- 4 . . . コンプレッサー
- 5 ないし 1 9 . . . ライン
- 2 1 ないし 2 3 . . . ライン
- 2 0 . . . クーラー
- 3 0 . . . 原料
- 4 0 . . . 燃料
- 5 0 . . . 高純度水素
- 6 0 . . . 二酸化炭素
- 7 0 . . . 均圧用ガス
- V₁、V₂、V₃、V₄ . . . 調整バルブ

【図 1】

